

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-166151

(43) 公開日 平成7年(1995)6月27日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 3/00	1 0 3 M			
C 1 1 B 15/00		2115-4H		

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平5-341703	(71) 出願人	000227009 日清製油株式会社 東京都中央区新川1丁目23番1号
(22) 出願日	平成5年(1993)12月10日	(72) 発明者	白澤 聖一 神奈川県海老名市中央2-11-43
		(72) 発明者	鈴木 順子 神奈川県横浜市保土ヶ谷区星川3-7-37
		(72) 発明者	根岸 聡 神奈川県相模原市清新5-4-6
		(72) 発明者	無類井 建夫 東京都大田区西蒲田5-13-7

(54) 【発明の名称】 有機液状物のゲル化又は固化剤

(57) 【要約】

【構成】 炭素数2～28の直鎖状飽和脂肪酸を構成脂肪酸とするトリグリセリドと、炭素数20～28の脂肪族飽和二塩基酸の低級アルコールジエステルとをエステル交換せしめて得られる、前記二塩基酸と低級アルコールとのエステル結合のうち一方を残存させた部分エステル交換反応物を少なくとも含有する前記エステル交換反応生成物を有効成分としてなる有機液状物のゲル化又は固化剤。

【効果】 上記エステル交換反応生成物を有効成分としてなるゲル化又は固化剤は、常温で液状を呈するエステル類、油脂類、炭化水素類、極性及び非極性有機溶剤等に少量添加して、均一かつ滑らかで粘稠性のある安定なゲル化もしくは固化物を形成することができ、溶剤、油剤の処理剤、潤滑剤、離型剤、接着剤、結着剤、シーリング剤、滑剤等として活用できる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 炭素数 2～28 の直鎖状飽和脂肪酸を構成脂肪酸とするトリグリセリドと、炭素数 20～28 の脂肪族飽和二塩基酸の低級アルコールジエステルとをエステル交換反応せしめて得られる、前記脂肪族飽和二塩基酸と低級アルコールとのエステル結合のうち一方を残存させた部分エステル交換反応物を少なくとも含有する前記エステル交換反応生成物を有効成分としてなる有機液状物のゲル化又は固化剤。

【請求項 2】 低級アルコールが炭素数 1～4 の直鎖状もしくは側鎖状アルコールである請求項 1 に記載のゲル化又は固化剤。

【請求項 3】 脂肪族飽和二塩基酸の炭素数が 20 であるとき、直鎖状飽和脂肪酸の炭素数が 18～28 である請求項 1 に記載のゲル化又は固化剤。

【請求項 4】 脂肪族飽和二塩基酸の炭素数が 28 であるとき、直鎖状飽和脂肪酸の炭素数が 2～28 である請求項 1 に記載のゲル化又は固化剤。

【請求項 5】 有機液状物が常温で液状を呈するアルコール、脂肪酸、エステル、エーテルもしくは炭化水素である請求項 1、2、3 又は 4 に記載のゲル化又は固化剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は常温で液状の有機物をゲル化又は固化するエステル交換反応生成物に関する。本発明のゲル化又は固化剤は電気、電子、磁気用機器、機械、自動車、日用雑貨、染料、インク、塗料、化粧品、トイレタリー、医薬品、農業、水産、飼料、食品分野や紙、繊維、皮革、樹脂、高分子、ゴム、金属等の加工分野等において利用できる。

【0002】

【従来の技術】 従来、油脂、炭化水素あるいは溶剤等をゲル状に固化する機能を有するものとして、(1) 高級脂肪酸の金属石ケン、12-ヒドロキシステアリン酸、ジベンジリデンソルビトール、ジベンジリデンキシリトール、N-アシルアミノ酸誘導体、(2) デキストリン脂肪酸エステル、アクリル酸系ポリマー等が知られている。

【0003】 このうち (1) のタイプは、主に液状のエステル類、油脂類に均一に溶解もしくは分散させ冷却することにより、全体をゲル状に固化化するものである。かかるゲル化剤は 12-ヒドロキシステアリン酸の融点：80℃、ジベンジリデンソルビトールの融点：160℃というように概して融点が高く、このため油脂類等のいわゆる有機液状物を固化化するにあたっては、予め加熱操作を施してゲル化剤そのものを融解させ、もしくはゲル化剤と例えば油脂類とを溶融させることを必要とした。またこのタイプのゲル化剤は、低沸点の溶剤として工業的に汎用的なイソパラフィン、ヘキサン、エタノール等の有機溶剤に対しては溶解し、極めて多量のゲル化剤を添加することによりはじめて固化化できるものであり、かかる有機溶剤の固化には不適であった。

【0004】 一方 (2) のタイプのゲル化剤としては、例えばアクリル酸系ポリマーとして日本触媒化学工業(株)製の「アクアリック CA」があり、これはほとんどの炭化水素系化合物を固化化するが、エステル系化合物、とりわけアルキル基鎖長の大きい高級脂肪酸残基を有する油脂類に対してはゲル状固化の効果を奏さない。しかもこのタイプのものは、前記 (1) タイプのものがゲル化剤と被ゲル化物を溶融、固化させるものであるのに対し、いわゆる被ゲル化物をゲル化剤中に吸収させて固化するため、均一なゲル状物を得ることは困難であった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 したがって本発明の目的は、常温で液状を呈するアルコール類、エステル類、炭化水素類等の有機液状物を少量の添加で、均一かつ滑らかな固体状物、好ましくはゲル状固化物となすゲル化又は固化剤を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 前記目的を達成するために、本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、特定のエステル交換反応生成物を用いることによりゲル状物又は固化物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、炭素数 2～28 の直鎖状飽和脂肪酸(以下、単に脂肪酸という)を構成脂肪酸とするトリグリセリドと、炭素数 20～28 の脂肪族飽和二塩基酸(以下、単に二塩基酸という)の低級アルコールジエステルとをエステル交換反応せしめて得られる、前記二塩基酸と低級アルコールとのエステル結合のうち一方を残存させた部分エステル交換反応物を少なくとも含有する前記エステル交換反応生成物を有効成分としてなる有機液状物のゲル化又は固化剤である。

【0007】 本発明のエステル交換反応生成物を製造するための必須原料成分のひとつは、特定脂肪酸のトリグリセリドすなわち炭素数が 2～28 の直鎖状飽和脂肪酸で構成されるトリグリセリドである。具体的な直鎖状飽和脂肪酸として酢酸、プロピオン酸、カブロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、10-ヒドロキシステアリン酸、10-ケトステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、アラキン酸、ベヘン酸、モンタン酸等を例としてあげることができ、本発明ではこれらの単独あるいは混合物のトリグリセリドとして使用してもさしつかえない。

【0008】 かかるトリグリセリドは常法によりグリセリンとのエステル化反応で得ることができ、また天産品由来のもの、例えば大豆油、菜種油、オリーブ油、綿実油、アマニ油、ヒマシ油、ヤシ油、パーム油、魚油、牛

脂、ラード等に水素添加、分別等の処理を施して得られるものでもよい。中鎖飽和脂肪酸トリグリセリド、いわゆるMCTは本発明に好適である。なお、グリセリド成分としての不飽和脂肪酸、側鎖状脂肪酸やジグリセリド、モノグリセリド等は若干量であれば含まれていてもかまわない。

【0009】また、もうひとつの原料成分である二塩基酸の低級アルコールジエステルとしては、炭素数が20～28好ましくは22～28の脂肪族飽和二塩基酸と、炭素数が好ましくは1～4より好ましくは1～3の直鎖状もしくは側鎖状アルコールとのジエステルであることを必要とする。二塩基酸が不飽和のものや炭素数が20未満のもののエステル交換反応生成物はゲル化能が低下し、また炭素数が28を超える二塩基酸は工業的原料として入手しにくい。したがって本発明では、エイコサジカルボン酸、ドコサコサジカルボン酸、テトラコサジカルボン酸、ヘキサコサジカルボン酸、オクタコサジカルボン酸等の二塩基酸を単独もしくは混合して使用すればよく、このうちオクタコサジカルボン酸はゴマ種子をはじめとする油糧種子から容易に単離することができ、好適である。前記二塩基酸は、これを常法によりメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール等の低級アルコールでジエステル化して用いる。

【0010】前記したトリグリセリドの構成脂肪酸と二塩基酸とは、本発明において適宜に組合せて使用することができるが、とりわけ好ましい組合せは、二塩基酸の炭素数が20のときトリグリセリドの構成脂肪酸の炭素数は18～28であり、また二塩基酸の炭素数が28のときトリグリセリドの構成脂肪酸の炭素数は2～28である。

【0011】前記原料を用いて本発明のエステル交換反応生成物を得るには、次に述べる方法のいずれかを採用すればよい。すなわちトリグリセリドと二塩基酸ジエステルとを、後述するように二塩基酸ジエステル1モルに対してトリグリセリド10モル未満、好ましくは2モル未満の配合比率で混合し、ナトリウムメトキシド、リチウムエトキシド等の金属アルコラートを触媒として用い化学的エステル交換反応せしめるか、リパーゼを触媒として用い酵素的エステル交換反応せしめる。

【0012】このうちリパーゼによるエステル交換法は、グリセリドの位置に対する特異性の差から1, 2, 3位ランダム型と1, 3位選択型とに分けられるが、本発明では1, 3位に選択性のあるリパーゼを用いるエステル交換法が好ましい。かかるタイプの選択性リパーゼとしては、微生物由来のものが至便であり、リゾプスデレマー (*Rhizopus delamar*)、ムコール ミーハイ (*Mucor miehei*)、アスペルギルス ニガー (*Aspergillus niger*) 等からのものを使用することができ、とりわけアルカリゲネス エスピー (*Alcaligenes* sp.) 起源の

リパーゼ、例えば名糖産業(株)製、商品名:リパーゼQLは好適である。

【0013】エステル交換反応は、例えば金属アルコラートを用いる場合、原料を実質的に無水状態として80～140℃で約0.5～5時間攪拌すればよく、またリパーゼを用いる場合には実質的に無水ないし極微量の水分の共存状態で、反応に不活性な溶媒の存在下又は非存在下、好ましくは無溶媒で、20～130℃で約10分～100時間攪拌すればよい。なお前記リパーゼQLは約80～130℃という高温でエステル交換活性を発現するため、本発明のような高融点の原料を用いる反応では極めて好都合に利用できる。

【0014】前記反応の経過は、副生してくる脂肪酸の低級アルコールエステルの反応系中における含有量を例えばガスクロマトグラフィーで測定することにより評価でき、これにより反応の終了時点を決定すればよい。エステル交換反応物には未反応の原料成分が残存することがあり、その他に副生する脂肪酸の低級アルコールエステルが混在するため、これらを水洗、アルカリ脱酸、溶剤分別、減圧蒸留、吸着剤、分子篩等の公知の方法で分離除去し、さらに要すれば脱色、脱臭処理を施して精製する。

【0015】かくして得られる本発明のエステル交換反応生成物は、原料のトリグリセリドと二塩基酸ジエステルとがモル比率で1:1、1:2及び2:1の割合でエステル交換反応した成分を主要成分とし、このほかに前記原料が直鎖状又は／及び網目状にモノないしオリゴエステル化された成分を含む融点40～90℃程度の混合物であり、かつ二塩基酸ジエステルのうち一方のエステル結合のみがエステル交換され、他方が低級アルコールエステルのまま残存する、いわば部分エステル交換反応された成分を少なくとも含有することを特徴とする。このような組成となすためには、エステル交換反応の原料配合比率を二塩基酸ジエステル1モルに対してトリグリセリドを10モル未満、好ましくは2モル未満に設定する。前記部分エステル交換反応成分を含まないエステル交換反応生成物は有機液状物をゲル化又は固化しにくくなる。

【0016】なお、本発明のエステル交換反応生成物中に二塩基酸と低級アルコールとのエステル結合が残存することの確認は、前記精製処理を施して未反応物及び副生成物を除去したものを例えば塩酸加水分解し、分解物中に生成する低級アルコールをガスクロマトグラフィーにより分析することによって行うことができる。

【0017】本発明のエステル交換反応生成物は、これを単独あるいは混合して有機液状物のゲル化又は固化剤となすことができる。ここに有機液状物とは、常温で液体状態を呈する有機化合物をいい、以下に具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。まずメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール

ル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ブチレングリコールモノエチルエーテル、2-エチルヘキサノール、ノナノール、2-ヘブチルウンデカノール、2-オクチルドデカノール、オレイルアルコール、エチレングリコール、ジブロピレングリコール、グリセリン等の直鎖状又は側鎖状、飽和又は不飽和のアルコール類、酢酸、プロピオン酸、カブロン酸、カプリル酸、オレイン酸、各種イソステアリン酸等の脂肪酸類を対象とすることができる。

【0018】また、ミリスチン酸イソプロピル、ミリスチン酸オクチルドデシル、トリ2-エチルヘキサン酸グリセリド、混合中鎖脂肪酸グリセリド、酢酸エチル等のエステル類、大豆油、菜種油、ヒマワリ油、サフラワー油、綿実油、オリーブ油、ゴマ油、アマニ油、魚油等の油脂類ならびにこれらの部分分解物、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、石油エーテル等のエーテル類、ペンタン、ヘキサン、ヘブタン、イソオクタン、パラフィン、イソパラフィン等の炭化水素類が好適である。これらのほかに常温で液状のシリコン油、灯油等も対象とすることができる。

【0019】前記有機液状物に対して本発明のエステル交換反応生成物を0.1~10重量%、好ましくは0.5~3重量%添加し、要すれば約80℃程度に加熱して溶融後、軽く攪拌し、常温にてあるいは約5℃程度に冷却して静置すれば、均一で粘稠性のある滑らかなゲル化物又は固形化物、乃至ゲル状固形化物が得られる。このものは約40℃以下の温度で液体部分を発生することなく、系全体が均一状態を保持する。

【0020】なお本発明のゲル化又は固化剤は、前記エステル交換反応生成物の単独又は混合物のみでもさしつかえないが、本発明の目的を逸脱しないかぎり、これにさらに適量の従来公知のワックス類例えばカルナウバワックス、キャンデリラワックス、モンタンワックス、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス等のほかバルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸等のグリセリドからなる固体脂を配合してもよい。また前記公知のゲル化剤と併用してもよい。

【0021】

【実施例】以下の合成例及び実施例において、%は重量基準である。

合成例1

攪拌機、温度計を取り付けたフラスコに、中鎖飽和脂肪酸トリグリセリド（日清製油（株）製、商品名：OD O、構成脂肪酸はカプリル酸75%、カプリン酸25%）49.4g（0.1モル）と、本出願人が先に出願した特願平5-230734号に記載の方法、すなわちゴマ原油の沈澱物（オリ）をエタノールに分散、溶解させ、冷却して析出する不溶物を分離することにより得られたオクタコサジカルボン酸のジメチルエステル49.6g（0.1モル）とを原料とし、アルカリゲネス

スピー（*Alcaligenes* sp.）由来のリパーゼ（名糖産業（株）製、リパーゼQL）を対原料1%添加して、90℃で攪拌しながら、副生する脂肪酸メチルエステルの含量をガスクロマトグラフィーで分析し、その増加が認められなくなるまで72時間エステル交換反応を行った。反応終了後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー及び真空蒸留処理してエステル交換反応物を精製し、本発明のエステル交換反応生成物（試料記号：Aとする）82.5gを得た。このものは酸価：4.7、水酸基価：3.4、融点：57~64℃であった。

【0022】上記エステル交換反応生成物を多量のテトラヒドロフランに溶解し、ポリスチレン・ジビニルベンゼン系ポリマーゲル（ポリマーラボラトリー社製、商品名：PL-gel）を充填したカラムを用いた高速液体クロマトグラフィーに供して分子篩処理を行い、組成を定量したところ、原料の中鎖飽和脂肪酸トリグリセリドとオクタコサジカルボン酸ジメチルエステルとがモル比率で1：1、1：2及び2：1の割合でエステル交換反応した成分が、ほぼ2：3：2であり、この三成分が全体の83%を占めていた。残りの成分は両原料がエステル交換反応を繰り返したと考えられるものであった。また、上記エステル交換反応生成物を1N-塩酸を用いて常法により加水分解し、その分解物をガスクロマトグラフィーに供したところ、メタノールを検出した。これにより上記エステル交換反応生成物中にメチルエステルが残存することを確認した。

【0023】合成例2

常法によりエステル合成したベヘン酸トリグリセリド114g（0.1モル）とエイコサジカルボン酸のジメチルエステル37g（0.1モル）とを、合成例1と同様にエステル交換反応せしめ、反応物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに供して不純物（未反応原料及び副生物）を分離除去し、本発明のエステル交換反応生成物（試料記号：Bとする）92.4gを得た。このものは酸価：3.2、水酸基価：2.9、融点：57~61℃であった。

【0024】合成例3

合成例1において、リパーゼ1%をナトリウムメトキサイド0.5%に置き換え、減圧下、80℃で30分間、化学的ランダム型エステル交換反応を行い、反応物を同様に精製処理して本発明のエステル交換反応生成物（試料記号：Cとする）79.8gを得た。このものは酸価：0.7、水酸基価：1.8、融点：58~64℃であった。

【0025】合成例4（比較合成例1）

合成例1において、原料として酢酸を構成脂肪酸とするトリグリセリド（和光純薬（株）製、商品名：トリアセチン）109g（0.5モル）とテトラデカジカルボン酸（（株）日鉦共石製、商品名：テトラデカンジオイックアシッド）のメチルエステル142g（0.5モル）

とを用い、同様にエステル交換反応せしめ、精製処理を施してエステル交換反応生成物（試料記号：Dとする）182gを得た。このものは酸価：4.9、水酸基価：5.0であり、常温で液状であった。

【0026】実施例1

合成例1～4で得たエステル交換反応生成物（試料記号：A～D）、12-ヒドロキシステアリン酸及びカルナウバワックスの大豆油に対するゲル化能を試験した。

その結果を表1に示す。なお試験法は、ピーカーに大豆*

*油とその3%の各試料を採り、攪拌しながら80℃に加熱して熔融し、そのまま1時間、常温で放冷した後、得られたゲル状物の状態を観察した。評価は、◎：硬く、均一で滑らかなゲル状物、○：均一で滑らかなゲル状物、△：一部が固液分離するもの、×：固化しないものとした。

【0027】

【表1】

表1 大豆油のゲル化又は固化物

	本 発 明 例			比 較 例		
添加物	試料A	試料B	試料C	試料D	12-ヒドロキシステアリン酸	カルナウバワックス
固形物の状態	◎	◎	◎	×	◎	×

【0028】表1から、本発明のエステル交換反応生成物（試料記号：A～C）は、大豆油に対し、従来のゲル化剤やワックスに比べて少量の添加であるにもかかわらず、均一なゲル状固化物を形成することが明らかになった。また、これらを常温にて1ヵ月間保存したところ、本発明のエステル化生成物を添加したものは均一状態を維持しており、安定であることを認めた。なお、12-ヒドロキシステアリン酸は大豆油を固化させるものの、固形物は固く、非常にボソついた感触であり、これを一旦破碎すると元の固形物を再生しなかった。これに対して本発明のエステル交換反応生成物は極めて滑らかで粘稠性のあるものであり、これを破碎しても容易に元のゲル状態に復帰した。試料Dはゲル化能が劣ってい

た。

【0029】実施例2

合成例1で得たエステル交換反応生成物（試料記号：A）の各種有機液状物に対するゲル化又は固化能を実施例1と同様の方法で調べた。その結果を表2に示す。なお評価の符号は実施例1と同じ基準である。表2から、本発明のエステル交換反応生成物は、各種液状物に対して少量で固化能をもち、しかも固形物は均一で滑らかな粘稠性のある性状を呈し、この特性は幅広い極性物質に対して有効であることがわかった。

【0030】

【表2】

表 2 各種有機液状物のゲル化又は固化物

有機液状物	試料Aの添加率と固形物の状態	
	1 %	3 %
イソパラフィン	○	○
流動パラフィン	◎	◎
イソノナン酸イソノニル	○	○
トリイソオクタン酸グリセリル	◎	◎
リンゴ酸ジイソステアリル	○	◎
トリイソステアリン酸ジグセリル	○	◎
ジイソステアリン酸ジグセリル	○	◎
モノイソステアリン酸ジグセリル	○	◎
ヒマシ油	○	◎
大豆油	◎	◎
オレイン酸	○	○
灯油	×	○
エタノール	△	○
n-ブタノール	△	○
1, 3-ブタンジオール	△	○

【0031】実施例3

合成例1の方法に従って種々のエステル交換反応生成物（試料記号：1～11）を合成し、菜種油に3%添加してゲル化又は固化能を調べた。その結果を表3に示す。なお評価の符号は実施例1と同じ基準である。表3か

ら、トリグリセリドの構成脂肪酸及び二塩基酸の種類を適宜に組合せることによって好ましいゲル化又は固化剤を調製できることが明らかになった。

【0032】

【表3】

表 3 各種エステル交換反応生成物のゲル化又は固化能

	試料 番号	エステル交換反応生成物の原料				固化化物 の状態
		トリグリセリド		二塩基酸ジエステル		
		構成脂肪酸 の種類 ¹⁾	モル比	二塩基酸ジエス テルの種類 ¹⁾	モル比	
本 発 明 例	1 ²⁾	C8/C10=75/25	1.0	C28ジメチル	1.0	◎
	2	C8/C10=75/25	1.0	C28ジプロピル	1.0	◎
	3 ³⁾	C22	1.0	C20ジエチル	1.0	◎
	4	C22	1.0	C28ジメチル	1.0	◎
	5	C 2	1.0	C28ジメチル	1.0	○
	6	C18	1.0	C20ジメチル	1.0	○
	7	MR-60 ⁵⁾	1.0	C20ジメチル	1.0	○
	8	C8/C10=75/25	0.3	C28ジメチル	1.0	◎
	9	C8/C10=75/25	1.0	C28ジメチル	0.3	○
比 較 例	10 ⁴⁾	C 2	1.0	C14ジメチル	1.0	×
	11	C22	1.0	C14ジメチル	1.0	×

注 1) 炭素数をC数値で表示した。例えば脂肪酸のC22はヘペン酸、二塩基酸のC28はオクタコサジカルボン酸である。

2) 試料記号Aと同じ。

3) 試料記号Bと同じ。

4) 試料記号Dと同じ。

5) 高エルシン酸なたね極硬油(ミヨシ油脂(株)製): 脂肪酸組成はパルミチン酸(4.7%)、ステアリン酸(74.6%)、アラキン酸(5.0%)、ベヘン酸(15.7%)

【0033】

【発明の効果】本発明によれば、炭素数2~28の直鎖状飽和脂肪酸を構成脂肪酸とするトリグリセリドと、炭素数20~28の脂肪酸飽和二塩基酸の低級アルコールジエステルとのエステル交換反応生成物であって、前記

脂肪酸飽和二塩基酸と低級アルコールとのエステル結合のうち一方を残存させた部分エステル交換反応物を少なくとも含有する前記エステル交換反応生成物を有効成分としてなるゲル化又は固化剤が得られ、これを常温で液状を呈するエステル類、油脂類、炭化水素類、極性及び非極性有機溶剤等に少量添加するのみで、均一かつ滑らかに粘稠性のある安定なゲル化又は固化物を形成することができる。したがって本発明のエステル交換反応生成物は、従来のものに比べて低融点の、ゲル化能に優れた有機液状物のゲル化又は固化剤となすことができ、かかるゲル化又は固化剤は溶剤、油剤の処理剤、潤滑剤、離型剤、接着剤、結着剤、シーリング剤、滑剤、被膜剤、塗膜剤、揮発成分調節剤等として有効に活用できる。

THIS PAGE BLANK (USPTO